

## **JP8027527**

Publication Title:

**EXTRACTING AGENT AND RECOVERING METHOD FOR PLATINUM AND/OR PALLADIUM**

Abstract:

Abstract of JP8027527

**PURPOSE:**To effectively extract and recover platinum and/or palladium from a solution containing large amounts of base metals by using an extracting agent having an aminosulfonic group represented by a specific formula.  
**CONSTITUTION:**The extraction of platinum and/or palladium is performed by using an aqueous solution of the extracting agent in hydrochloric acid, represented by a general formula (where each of R1 and R2, and R3 is an alkyl, alkoxy, allyl or alkallyl, having 6 to 18 carbon atoms and straight chain or side chain) and having aminophosphonic group. By this method, platinum and palladium can be effectively extracted and recovered, and recovery and refining work efficiency can be improved. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27527

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 B 11/00				
B 0 1 D 11/02	A			
C 2 2 B 3/26				
			C 2 2 B 3/ 00	J
			審査請求 未請求 請求項の数5	FD (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-186789	(71) 出願人	000217228 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月15日	(72) 発明者	井上 勝利 佐賀県佐賀市本庄町1番地 佐賀大学内
		(72) 発明者	大渡 啓介 佐賀県佐賀市本庄町1番地 佐賀大学内
		(72) 発明者	長田 淳二 佐賀県佐賀市本庄町1番地 佐賀大学内

(54) 【発明の名称】 白金及び／又はパラジウムの抽出剤及び回収方法

(57) 【要約】

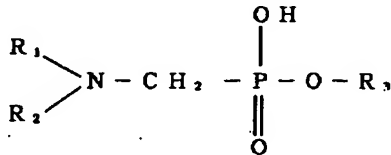
【目的】 卑金属を多量に含有する溶液から白金やパラジウムを効果的に抽出でき、また無機酸による溶離も可能で、さらに長期間の使用にも耐える抽出剤及びそれを使った回収方法を提供する。

【構成】 一般式  $R_1 R_2 - N - CH_2 - PO(OH)O - R_3$  で示されるアミノホスホン基を有する白金及び／又はパラジウムの抽出剤。 $(R_1, R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ炭素数が6乃至18の直鎖または側鎖を有するアルキル基、アルコキシ基、アリル基又はアルキル基である。)  
該抽出剤を含む抽出溶媒または該抽出剤を含浸した多孔性樹脂を白金及び／又はパラジウム含有液と接触させる回収方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1（ここで $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ炭素数が6乃至18の直鎖または側鎖を有するアルキル基、アルコキシ基、アリル基またはアルカリル基である。）で示される、アミノホスホン基を有することを特徴とする白金及び／又はパラジウムの抽出剤。

## 【化1】



【請求項2】 上記 $R_1$ 及び $R_2$ は直鎖または側鎖のついたアルキル基であり、かつ $R_3$ がアルカリル基であることを特徴とする請求項1記載の白金及び／又はパラジウムの抽出剤。

【請求項3】 請求項1または2記載の抽出剤を含有する抽出溶媒と、白金及び／又はパラジウムを含有する水溶液を液-液接触させることにより該水溶液から白金及び／又はパラジウムを抽出することを特徴とする白金及び／又はパラジウムの回収方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の抽出剤を疎水性で多孔性の樹脂に含浸させた吸着剤と、白金及び／又はパラジウムを含有する水溶液を固-液接触させることにより、該水溶液から白金及び／又はパラジウムを抽出することを特徴とする白金及び／又はパラジウムの回収方法。

【請求項5】 上記白金及び／又はパラジウムを含有する水溶液が、塩化物水溶液であることを特徴とする請求項3または4記載の白金及び／又はパラジウムの回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はパラジウムと白金の溶媒抽出法による分離・回収のための効果的な抽出剤及び回収方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来貴金属の回収・精製方法には種々のものがあり、王水等の酸に溶解して還元剤を加えて貴金属を選択的に還元し、ろ過分離する化学還元法や溶媒抽出法、イオン交換法等が用いられてきた。しかし、前記化学還元方法等の従来の方法は単金属や大量に含有するものについては単金属との分離が不十分で多数回の操作を繰り返すことによって精製がなされてきた。また単金属を多量に含有し、貴金属の割合が少ない場合には特に多くの労力を要し、化学還元法のみでは困難となる場合が多く、溶媒抽出法などを併用するなど、操作も極めて複雑となり精製・回収に長時間を要することになる。

【0003】 近年硫黄原子を含有する有機化合物を抽出

剤に用いた溶媒抽出法が白金やパラジウムを単金属から効果的に分離する方法として報告され、実際に工業的な操業も行われている。しかしこのような硫黄化合物抽出剤は酸化反応を受けやすく、長期間の使用において劣化が起り、選択性ならびに抽出容量とも低下していくという欠点があった。またアミン化合物やヒドロキシオキシム化合物の利用も報告されているが、このような化合物では抽出能は優れているが、塩酸などの無機酸による剥離が非常に困難であるという欠点がある。

## 10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点を解決し、単金属を多量に含有する溶液からでも、白金やパラジウムを効果的に抽出でき、また長期間の使用においても劣化が起りにくく、さらに無機酸による溶離が容易な抽出剤及び回収方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等は研究の結果、化1で示されるアミノホスホン酸の官能基を有する数種の有機化合物が塩酸を始めとする塩化物水溶液中から鉄や銅を初めとする単金属よりもパラジウムや白金を優先的に、かつ効率的に溶媒抽出することを見出した。ここで $R_1$ と $R_2$ および $R_3$ はそれぞれ炭素数が6〜18の直鎖あるいは側鎖を有するアルキル基またはアルコキシ基、アリル基、アルカリル基である。ここで $R_1$ と $R_2$ の炭素数がそれぞれ5以下のものは水溶液中への溶解が大きく抽出剤のロスを伴い、炭素数が19以上のものは粘性が大きくなり、ミキサーセトラ等による円滑な操業を困難にする。中でも、特に $R_1$ および $R_2$ が直鎖または側鎖のついたアルキル基であり、かつ $R_3$ がアルカリル基であるものは抽出効率が良く好ましいものである。本発明はさらにこのような抽出剤を用いて、パラジウムと白金の分離・回収・精製を従来よりも効率的に操業することを可能にする技術を提供するものである。

【0006】 以下本発明をより詳細に説明する。本発明では上記一般式で示される抽出剤を一般的に0.5〜70容量%に希釈して使用する。有効な希釈剤としては高引火点の脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素があるが、ハロゲン化炭化水素であっても良く、それらの混合物であっても良い。抽出操作は一般的な液-液接触の溶媒抽出操作と同様で、処理量の多い時はミキサーセトラやパルスカラム、多孔板塔等の流通式の接触装置を用いて操業することも可能であるし、処理量の少ない時は回分操作も可能である。また水溶液中のパラジウムや白金の濃度が低い場合は、このような液-液接触の操作よりも抽出溶媒を例えばAmberlite XAD-4やXAD-7という商品名で市販されている、微小な細孔を無数に有する疎水性の樹脂に含浸させることにより調製した吸着剤を用いて固-液接触させるほうが効率的である。なお、被抽出液として白金及び／又はパラジウム含有液

は塩化物水溶液であることが好ましい。

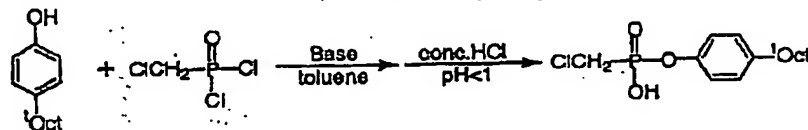
【0007】

【実施例】以下に本発明に関わる実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0008】

【実施例1】

N、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホ\*



【0010】約-18℃の温度で窒素気流下でクロロメチルホスホン酸ジクロリド28.1gをピリジン60mlとトルエン40mlの混合溶液中に溶解させ、さらにこの中にp-ターシャリオクチルフェノール 20.06gにピリジン25mlとトルエン40mlとを混ぜ合わせた溶液を2時間かけて滴下して加えた。約-15℃の温度で6時間かけて反応させた後、反応溶液に約 800mlの水を加え、さらに 200mlの酢酸エチルと6 Nの塩酸160mlを加えてpHを1以下にして一晚攪拌した後、酢酸エチルを新たに 400ml加えて分液した。この有機相を 300mlの1 N塩酸で2回、蒸留水※

※で5回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過して無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶媒を減圧留去して目的物 26.65gを得た。次に中間生成物のp-ターシャリオクチルフェニルクロロメチルホスホン酸とジ(2-エチルヘキシル)アミンより化3の反応によって最終生成物のN、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルを合成した。

【0011】

【化3】



【0012】すなわち、上記の方法によって得られたp-ターフェニオクチルフェニルクロロメチルホスホン酸 26.65gとジ(2-エチルヘキシル)アミン 20.11gをトルエン60mlに溶解させ、120mlのトリエチルアミンを加えて30時間攪拌しながら加熱還流した。この反応溶液に酢酸エチル 200mlを加え、1 Nの塩酸で6回、蒸留水で5回洗浄を行い、分液後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧留去し 36.05gの最終生成物が得られた。

【0013】

【実施例2】

30 N、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルによる塩酸水溶液からのパラジウムの抽出。

2 mmol/dm<sup>3</sup>の濃度のN、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルのトルエン溶液を用いて約1 mmol/dm<sup>3</sup>の濃度のパラジウムを含む様々な濃度の塩酸水溶液からパラジウムを抽出したところ表1に示す結果が得られた。

【0014】

40 【表1】

塩酸濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )	抽出前水相 パラジウム濃度 (ppm)	抽出後水相 パラジウム濃度 (ppm)	抽出百分率 (%)
0.0084	136	1.6	98.8
0.054	133	1.3	99.1
0.094	132	0.7	99.5
0.49	110	28.4	74.8
0.96	136	67.6	50.4
1.04	132	97.7	25.8
3.87	124	113.7	8.4
5.74	120	107.8	9.9

【0015】

【実施例3】

N、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオフェニルエステルによる塩酸水溶液からの白金(IV)の抽出。

2mmol/dm<sup>3</sup>の濃度のN、N-ジ(2-エチルヘキシ \*20 【表2】

＊ル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルのトルエン溶液を用いて約1mmol/dm<sup>3</sup>の濃度の白金(IV)を含む様々な濃度の塩酸水溶液から白金(IV)を抽出したところ表2に示す結果が得られた。

【0016】

塩酸濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )	抽出前の 白金濃度 (ppm)	抽出後の 白金濃度 (ppm)	白金の 抽出百分率 (%)
0	226	34.1	84.9
0.01	229	21.9	90.5
0.045	235	24.1	89.7
0.094	232	23.2	90.0
0.47	255	39.7	84.4
0.95	234	58.6	78.8
1.95	234	111	52.5
3.84	244	150	38.7
5.70	249	156	37.6

【0017】

【実施例4】

N、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルによる塩酸水溶液からのロジウム(III)ならびに各種の卑金属の抽出。

2mmol/dm<sup>3</sup>の濃度のN、N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルのトルエン溶液を用いて0~5.5mmol

/dm<sup>3</sup>の濃度の塩酸水溶液中からロジウム(III)ならびに銅(II)、コバルト(II)、鉄(III)、ニッケル(II)及び亜鉛(II)の抽出を行った。ロジウム、コバルト、ニッケルは実質的に全く抽出されなかった。他の金属の抽出は表3、表4及び表5に示す通りであるが、鉄を除いて先に示したパラジウムと白金の抽出に比べて僅かである。

【0018】

【表3】

## 銅(II)の抽出

塩酸濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )	抽出前の 水相の銅濃度 (ppm)	抽出後の 水相の銅濃度 (ppm)	抽出百分率 (%)
0	51.5	32.4	36.8
0.0025	56.9	49.4	13.2
0.042	56.5	53.4	5.3
0.10	54.6	52.6	3.6
0.40	57.1	54.1	5.1
0.93	57.1	55.5	2.8
1.81	57.7	56.8	1.5
3.63	59.1	56.5	4.4
5.55	59.4	56.5	4.9

【0019】

\* \* 【表4】

## 鉄(III)の抽出

塩酸濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )	抽出前の 水相の鉄濃度 (ppm)	抽出後の 水相の鉄濃度 (ppm)	抽出百分率 (%)
0	47.3	27.9	33.4
0.025	48.7	39.2	19.5
0.058	50.9	44.1	13.4
0.096	52.0	43.3	16.5
0.44	51.9	28.9	44.3
0.89	52.3	37.5	28.3
1.82	53.4	44.4	16.9
3.52	54.0	44.2	18.1
5.34	55.9	12.5	77.7

【0020】

※ ※ 【表5】

## 亜鉛の抽出

塩酸濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )	抽出前の 水相亜鉛濃度 (ppm)	抽出後の 水相亜鉛濃度 (ppm)	抽出百分率 (%)
0	57.1	28.0	51.0
0.004	58.1	53.8	7.3
0.074	59.3	60.2	0
0.36	61.4	57.5	6.2
0.83	59.5	53.9	9.1
1.79	59.3	51.5	13.3
3.54	62.7	50.4	19.7
5.23	63.0	54.2	14.1

【0021】

白金とパラジウムの剥離。

20mmol/dm<sup>3</sup> の濃度のN、N-ジ(2-エチルヘキシル) アミノメチルホスホン酸-p-ターシャリオクチルフェニルエステルのトルエン溶液を用いて白金(IV)またはパラジウム(II)の抽出を行い、白金またはパラジウムの濃度がそれぞれ 167ppm 及び89ppm の有機相を得た。それぞれの有機相と 1 mol / dm<sup>3</sup> の濃度のチオ尿素と同濃度の塩酸とを混合した水溶液で相比が 1 : 1 で溶離を行ったところ 1 回操作で白金は53%、パラジウムは 100 %溶離された。なお同じ条件で 6 ~ 11 mol / dm<sup>3</sup> の濃度

の塩酸でパラジウムの溶離を試みたところ 3 ~ 4 %程度しか溶離されなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の抽出剤及び回収方法によれば、卑金属を多量に含有する溶液からでも白金やパラジウムを効果的に抽出・回収でき、回収・精製作業の効率向上がはかれるものである。さらに本発明の抽出剤は塩酸等の無機酸による溶離が容易に行えるため繰り返しの使用ができ、さらに長期間の使用にも耐えるため、経済的にも優れた効果をもたらすものである。